

<p>87-051068/08 E36 J01 HOLT/ 13.08.85 HOLTER H *DE 3528-971-A 13.08.85-DE-528971 (19.02.87) A62d-03 B01d-53/34 Simultaneous desulphurisation and denitrification of flue gas - with recovery of sulphur dioxide rich gas suitable for liquefaction or sulphur or acid mfr. C87-021254</p>	<p>E(5-L2A, 11-Q1, 31-F1A, 31-H2) J(1-E2A1, 1-E2A2)</p>
<p>In the simultaneous sepn. of SO₂ and NO_x from flue gases, with simultaneous recovery of SO₂-rich gas, the crude gas entering the prescrubber is scrubbed, with circulation acidic wash liquor with pH 1.5-2.5, cooled and freed from HCl, HF and dust. It then enters the simultaneous scrubber, where it is scrubbed with circulating Fe-II chelate soln. for absorption of SO₂ and NO_x at pH 3-10, pref. 4.2-7.5, before discharge. The scrubbing soln. is circulated through pipes, a gravity separator and scrubber with a pump and a side stream is passed to a desorber operating with steam to release the SO₂ bound as hydrogen sulphite by adding the required amt. of H₂SO₄. The SO₂ is then recycled to the scrubber, using the purified gas as carrier. The liquor with low sulphite content is adjusted to pH 12-12.5 with Ca(OH)₂ and the solids formed, e.g.</p>	<p>CaSO₄.2H₂O, Fe(OH)₂/Fe(OH)₃, and CaSO₃.½H₂O, are sepd. from the liquor contg. NaOH and passed to a reduction vessel. The SO₂-rich gas from the desorber is passed into this vessel to reduce the Fe-III to Fe-II and acid, pref. H₂SO₄, can be added as required. The excess of SO₂ is used as liquid gas or in S or H₂SO₄ prodn.. The liquor contg. CaSO₄ and FeSO₄ is pumped to a mixing vessel and treated with alkaline filtrate from the drying stage, again giving a Fe-II chelate soln. of pH 6-6.5, which is pumped to the gravity separator. The separator is also supplied with the excess of alkaline soln., excess water from the absorber, reducing agent, fresh FeSO₄ and EDTA and the filtrate from dehydration of CaSO₄.2H₂O. The dehydrated CaSO₄.2H₂O is passed to a melt chamber of cracking plant and the SO₂ and CaO formed are used in the process. Salting out (of Na₂SO₄ or S + N salts) is avoided by passing some of the process water to crystallisation and using the Na₂SO₄ for conversion to NaOH and CaSO₄.2H₂O or for NaOH prodn. by reaction with Ca(OH)₂. The residue from evapn. to dryness is added to the CaSO₄.2H₂O for decomposition.</p> <p style="text-align: right;">DE3528971-A*</p>

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

USE/ADVANTAGES

The process has technical and cost advantages and used less reducing agent than usual.

PREFERRED CONDITIONS

Redn. of Fe-III to Fe-II can be carried out simply by introducing SO₂-rich gas, without adding H₂SO₄. (4pp016RB11 DwgNo0/1).

DE3528971-A

DERWENT PUBLICATIONS LTD.



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 35 28 971.6
②② Anmeldetag: 13. 8. 85
③④ Offenlegungstag: 19. 2. 87

DE 3528971 A1

⑦① Anmelder:
Hölter, Heinz, Dipl.-Ing., 4390 Gladbeck, DE

⑦④ Vertreter:
Spalthoff, A., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4300 Essen

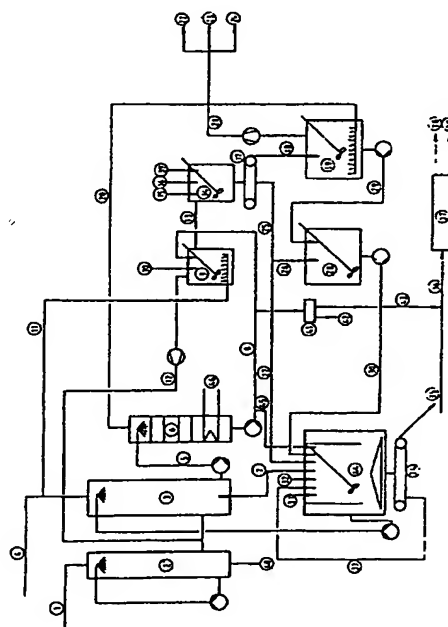
⑦② Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

⑤⑤ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:
DE-OS 25 54 584
DE-OS 24 60 231

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur simultanen SO_2/NO_x -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 -Reichgas

Es ist bekannt, SO_2 und NO_x aus Verbrennungsabgasen durch Einsatz einer Naß-Kreislaufwäsche, deren Waschwasser Eisen-II-EDTA, Eisen-II-NTA-Komplex oder ähnliche Komplexe enthält, zu reinigen. Zur Erhaltung des Eisen-II-Komplexes innerhalb der Waschlösung werden Reduktionsmittel zugesetzt, um das durch den Sauerstoff der Verbrennungsabgase von Eisen-II zu Eisen-III im Chelatkomplex oxidierte Eisen wieder zu reduzieren und somit den Einsatz an teuren Reduktionsmitteln zu minimieren. Um die simultane SO_2/NO_x -Entfernung bei gleichzeitiger Erzeugung von SO_2 -Reichgas in kostengünstiger Weise bei geringem Reduktionsmittel- und Betriebsmittelverbrauch durchzuführen zu können wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, zur Gewinnung von SO_2 -Reichgas nach dem SO_2/NO_x -Simultanwäscher (3) einen Desorber (6) sowie einen Desorber (9) einzusetzen, wobei der Desorber (9) als Trägergas mit einer Teilmenge Reingas nach dem Wäscher (3) und Schwefelsäurezusatz betrieben wird, die Fe-III-Reduktion mit SO_2 -Reichgas erfolgt und zur Deckung einer evtl. SO_2 -Fehlmenge die Fehlmenge an SO_2 über die Spaltung von erzeugtem Gips oder Fremdgips in einer Schmelzkammer oder einem Spaltofen erzeugt wird.



DE 3528971 A1

Anspruch 1

Verfahren zur simultanen SO_2 - und NO_x -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 -Reichgas nach beiliegender Zeichnung **dadurch gekennzeichnet**, daß im Vorwäscher (2) das eintretende Rohgas (1) mit im Kreislauf geführtem sauren Waschwasser pH 1,5–2,5 gewaschen wird und abgekühlt und von Chlor- und Fluorwasserstoffsäure sowie Staub befreit in den Simultanwäscher (3) eintritt. In diesem Wäscher wird das Gas mit einer im Kreislauf geführten Eisen-II-Chelatlösung gewaschen. Die Rauchgaswäsche zur Absorption von SO_2 und NO_x kann in einem pH-Bereich von pH 3–10 vorzugsweise pH 4,2–7,5 durchgeführt werden. Das Reingas verläßt über die Leitung (4) von Schadstoffen befreit den Wäscher (3).

Die Waschlösung wird über die Leitung (7), den Schwerkraftabscheider (44) und Wäscher (3) mittels einer Pumpe im Kreislauf gefahren. Eine Teilmenge dieses Waschkreislaufes wird über die Leitung (5) einem mit Dampf (45) betriebenen Desorber (6) zugeführt, um das als Hydrogensulfid gebundene Schwefeldioxid freizusetzen. Von dem Wasserablauf aus dem Desorber (6) wird eine Teilmenge über die Leitung (8) in den Desorber (9) geleitet. In dem Desorber (9) wird durch Eingabe von Schwefelsäure (10) die Freisetzung von Schwefeldioxid aus der Natriumsulfidmenge der Teilwaschwassermenge bewirkt. Durch weitere Einleitung von Reingas (4) als Trägergas für SO_2 über Leitung (11) in den Desorber (9) wird das freigesetzte Schwefeldioxid über Leitung (12) mittels Gebläse in die Leitung vor Wäscher (3) wieder eingeführt. Die so behandelte sulfidarme Teilwassermenge tritt über die Leitung (13) in den Fällbehälter (14) ein und durch Zugabe von Kalkhydrat wird die Wassermenge auf einen pH-Wert von 12–12,5 gebracht. Die dabei in einer Suspension anfallenden Feststoffe (18) wie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ werden über eine Entwässerungsstation (17) von der Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit getrennt und einem Reduktionsbehälter (19) zugeführt.

In diesem Behälter (19) wird das SO_2 -Reichgas aus dem Desorber (6) über die Leitung (20) eingeleitet, um das Fe-III zu Fe-II zu reduzieren. Außerdem kann je nach Bedarf Säure zugeleitet werden, vorzugsweise Schwefelsäure. Der Überschuß an Schwefeldioxid wird über die Leitung (21) als Reichgas einer Verwertung als Flüssiggas (22), elementaren Schwefel (23) oder Schwefelsäure (24) zugeführt. Die Calciumsulfat und Eisen-II-Sulfat enthaltende Flüssigkeit wird über die Leitung (29) in einen Mischbehälter (28) gepumpt und unter Zuführung von alkalischem Filtrat aus der Entwässerungsstufe (17) über die Leitungen (25) und (26) wird wieder eine Eisen-II-Chelatlösung von pH 6–6,5 hergestellt und über die Leitung (30) in den Schwerkraftabscheider (44) gepumpt. Der Überschuß an alkalischer Lösung wird über die Leitung (27) gleichfalls in den Schwerkraftabscheider (44) geleitet. Weiterhin werden dem Schwerkraftabscheider (44) über die Leitung (45) die Wasserüberschussmenge aus dem Absorber (6), über (32) das Reduktionsmittel, über (31) frisches Eisen-

II-Sulfat und EDTA und über die Leitung (33) das Filtrat aus der Gipsentwässerung zugeführt.

Über eine Entwässerung (34) wird der Gips (35) aus dem Abscheider (44) über eine Transportanlage (36) einer Schmelzkammer oder Spaltanlage (37) zugeführt, um das freigesetzte Schwefeldioxid (38) dem Wäscher (3) und den Rückstand CaO (39) wieder bei (39) dem Fällbehälter (14) zuzuführen. Zur Verhinderung von Aufsalzungen (Na_2SO_4 oder $\text{S} + \text{N}$ -Salze) wird eine Teilmenge Wasser aus dem Strom (8) oder auch aus dem Strom (5) nach dem Desorber (6) entnommen und einer Kristallisation (41) zugeführt, wobei das anfallende Natriumsulfat (42) dem Fällbehälter (14) zur Umsetzung in NaOH und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder einer separaten Fällstufe zur Herstellung von NaOH mittels Umfällung mit Kalkhydrat zugeführt wird. Der Eindampfungsrückstand (43) wird gemeinsam mit dem Gips über die Transportanlage (36) der Schmelzkammer oder einer Spaltanlage zugeführt.

Anspruch 2

Verfahren zur simultanen SO_2 - und NO_x -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 -Reichgas nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Fällstufe (14) ein Desorber (9) vorgeschaltet ist, der mittels Schwefelsäure bei einer Temperatur entsprechend dem Desorber (6) Ablauf aus Alkalisulfiten das Schwefeldioxid freisetzt und als Trägergas das Reingas nach dem Wäscher (3) in den Desorber (9) eingeleitet und nach Austritt Desorber (9) der Rauchgasleitung vor dem Wäscher (3) wieder zugeführt wird.

Anspruch 3

Verfahren zur simultanen SO_2 - und NO_x -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 -Reichgas nach Anspruch 1 und 2 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reduktion von Fe-III zu Fe-II ohne Schwefelsäurezusatz nur durch SO_2 -Reichgaseinleitung durchgeführt wird.

Anspruch 4

Verfahren zur simultanen SO_2 - und NO_x -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 -Reichgas nach Anspruch 1–3 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Waschwasserkreislauf für die simultane SO_2/NO_x -Wäsche über die Leitung (7), den Schwerkraftabscheider (44) und Wäscher (3) erfolgt.

Anspruch 5

Verfahren zur simultanen SO_2 und NO_x -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 -Reichgas nach Anspruch 1–4 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Schwerkraftabscheider (44) neben der Feststoffeindickung auch als Vorratsbehälter für die Eisen-II-Chelatwaschlösung eingesetzt ist.

Anspruch 6

Verfahren zur simultanen SO_2 - und NO_x -Abscheidung aus Rauchgasen bei gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 -Reichgas nach Anspruch 1–5 **dadurch gekennzeichnet**, daß für eine Teilstromwassermenge nach dem Absorber (6) eine Kristallisations- und Eindampfanlage geschaltet ist, um die Temperatur der Wassermenge nach dem Desorber (6) durch den Dampfzusatz zu nutzen, das gewonnene Natriumsulfat (42) dem Fällbehälter (14) oder einem separaten Fällbehälter zur Erzeugung von NaOH über die Umsetzung mit Kalkhydrat zuzusetzen und den Eindampfungsrest (43) gemeinsam

mit dem Gips über eine Transportanlage einer Schmelzkammer oder Spaltanlage (37) zuzuführen, das freigesetzte SO_2 vor dem Wäscher (3) und den Feststoff CaO dem Fällbehälter zuzusetzen.

Beschreibung

Es ist bekannt, SO_2 und NO_x aus Verbrennungsgasen durch Einsatz einer Na_2S -Kreislaufwäsche, deren Waschwasser Eisen-II-EDTA, Eisen-II-NTA-Komplex oder ähnliche Komplexe enthält, zu reinigen.

Zur Erhaltung des Eisen-II-Komplexes innerhalb der Waschlösung werden Reduktionsmittel, vorzugsweise Natriumdithionit zugesetzt oder spezielle Waschwasseraufbereitungen im Bypass betrieben, um das durch den Sauerstoff der Verbrennungsabgase von Eisen-II zu Eisen-III im Chelatkomplex oxidierte Eisen wieder zu reduzieren und somit den Einsatz an teuren Reduktionsmitteln zu minimieren.

Es ist weiterhin bekannt, daß die NO_x -Umsetzungsrate in elementaren Stickstoff mit hohem Wirkungsgrad dann abläuft, wenn die SO_2 -Konzentration im Abgas vorzugsweise zwei- und mehrfach höher gegenüber dem NO_x -Gehalt vorliegt.

Es wurde gefunden, daß durch das nachstehend beschriebene Verfahren die simultane SO_2/NO_x -Entfernung bei gleichzeitiger Erzeugung von SO_2 -Reichgas technisch und kostengünstig mit modifizierter Waschwasseraufbereitung bei geringem Reduktionsmittel- und Betriebsmittelverbrauch erfolgreich durchgeführt werden kann.

Für die simultane SO_2/NO_x - Na_2S -Wäsche mit integrierter Waschwasseraufbereitung wird erfindungsgemäß nachfolgend beschriebenes Verfahren entsprechend beiliegender Zeichnung eingesetzt:

Im Vorwäscher (2) wird das eintretende Rohgas (1) mit im Kreislauf geführten sauren Waschwasser pH 1,5–2,5 gewaschen und tritt abgekühlt und von Chlor- und Fluorwassersäure sowie Staub befreit in den Simultanwäscher (3) ein. In diesem Wäscher wird das Gas mit einer im Kreislauf geführten Eisen-II-Chelatlösung gewaschen. Die Rauchgaswäsche zur Absorption von SO_2 und NO_x kann in einem pH-Bereich von pH 3–10 vorzugsweise pH 4,2–7,5 durchgeführt werden. Das Reingas verläßt über die Leitung (4), von Schadstoffen befreit, den Wäscher (3).

Die Waschlösung wird über die Leitung (7), den Schwerkraftabscheider (44) und Wäscher (3) mittels einer Pumpe im Kreislauf gefahren. Eine Teilmenge dieses Waschkreislaufes wird über die Leitung (5) einem mit Dampf (45) betriebenen Desorber (6) zugeführt, um das als Hydrogensulfit gebundene Schwefeldioxid freizusetzen. Von dem Wasserablauf aus dem Desorber (6) wird eine Teilmenge über die Leitung (8) in den Desorber (9) geleitet. In dem Desorber (9) wird durch Eingabe von Schwefelsäure (10) die Freisetzung von Schwefeldioxid aus der Natriumsulfitmenge der Teilwaschwassermenge bewirkt. Durch weitere Einleitung von Reingas (4) als Trägergas für SO_2 über Leitung (11) in den Desorber (9) wird das freigesetzte Schwefeldioxid über Leitung (12) mittels Gebläse in die Leitung vor Wäscher (3) wieder eingeführt.

Die so behandelte sulfatarme Teilwassermenge tritt über die Leitung (13) in den Fällbehälter (14) ein und durch Zugabe von Kalkhydrat wird die Wassermenge auf einen pH-Wert von 12–12,5 gebracht. Die dabei in einer Suspension anfallenden Feststoffe (18) wie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

werden über eine Entwässerungsstation (17) von der Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit getrennt und einem Reduktionsbehälter (19) zugeführt. In diesem Behälter (19) wird das SO_2 -Reichgas aus dem Desorber (6) über die Leitung (20) eingeleitet, um das FeIII zu FeII zu reduzieren. Außerdem kann je nach Bedarf Säure zugesetzt werden vorzugsweise Schwefelsäure.

Der Überschuß an Schwefeldioxid wird über die Leitung (21) als Reichgas einer Verwertung als Flüssiggas (22), elementaren Schwefel (23) oder Schwefelsäure (24) zugeführt. Die Calciumsulfat und Eisen-II-sulfat enthaltende Flüssigkeit wird über die Leitung (29) in einen Mischbehälter (28) gepumpt, und unter Zuführung von alkalischem Filtrat aus der Entwässerungsstufe (17) über die Leitungen (25) und (26) wird wieder eine Eisen-II-Chelatlösung von pH 6–6,5 hergestellt und über die Leitung (30) in den Schwerkraftabscheider (44) gepumpt.

Der Überschuß an alkalischer Lösung wird über die Leitung (27) gleichfalls in den Schwerkraftabscheider (44) geleitet. Weiterhin werden dem Schwerkraftabscheider (44) über die Leitung (45) die Wasserüberschußmenge aus dem Absorber (6), über (32) das Reduktionsmittel, über (31) frisches Eisen-II-Sulfat und EDTA und über die Leitung (33) das Filtrat aus der Gipsentwässerung zugeführt.

Über eine Entwässerung (34) wird der Gips (35) aus dem Abscheider (44) über eine Transportanlage (36) einer Schmelzkammer oder Spaltanlage (37) zugeführt, um das freigesetzte Schwefeldioxid (38) dem Wäscher (3) und den Rückstand CaO (39) wieder bei (39) dem Fällbehälter (14) zuzuführen.

Zur Verhinderung von Aufsalzungen (Na_2SO_4 oder $\text{S} + \text{N}$ -Salze) wird eine Teilmenge Wasser aus dem Strom (8) oder auch aus dem Strom (5) nach dem Desorber (6) entnommen und einer Kristallisation (41) zugeführt, wobei das anfallende Natriumsulfat (42) dem Fällbehälter (14) zur Umsetzung in NaOH und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder einer separaten Fällstufe zur Herstellung von NaOH mittels Umfällung mit Kalkhydrat zugeführt wird. Der Eindampfungsrückstand (43) wird gemeinsam mit dem Gips über die Transportanlage (36) der Schmelzkammer oder einer Spaltanlage zugeführt.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die vorstehend im einzelnen dargestellten und beschriebenen Ausbildungsformen beschränkt, sondern es sind zahlreiche Abänderungen möglich, ohne jedoch von dem Grundgedanken abzuweichen, zur Gewinnung von SO_2 -Reichgas nach dem SO_2/NO_x -Simultanwäscher (3) einen Desorber (6) und Desorber (9) einzusetzen, wobei der Desorber (9) als Trägergas mit einer Teilmenge Reingas nach dem Wäscher (3) und Schwefelsäurezusatz betrieben wird, die Fe-III-Reduktion mit SO_2 -Reichgas betrieben wird und zur Deckung einer evtl. SO_2 -Fehlmenge die Fehlmenge an SO_2 über die Spaltung von erzeugtem Gips oder Fremdgips in einer Schmelzkammer oder einem Spaltofen erzeugt wird.

3528971

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 28 971
B 01 D 53/34
13. August 1985
19. Februar 1987

